

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PCTORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁵ : C04B 28/02, 24/00	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 91/17127 (43) Date de publication internationale: 14 novembre 1991 (14.11.91)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR91/00365 (22) Date de dépôt international: 3 mai 1991 (03.05.91) (30) Données relatives à la priorité: 90/05687 4 mai 1990 (04.05.90) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): CEMENTS FRANÇAIS [FR/FR]; Tour générale, 5, place de la Pyramide, F-92088 Puteaux (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement) : LOUVET, François [FR/FR]; 110, boulevard Carnot, Résidence Montaigne, F-78200 Mantes-la-Ville (FR). DEFOSSE, Camille [FR/FR]; 11, impasse des Vignerons, F-78540 Vernouillet (FR). FEVRIER, Alain [FR/FR]; 4, rue Adolphe-Cheroux, F-92130 Issy-les-Moulineaux (FR). VERHILLE, Marcel [FR/FR]; 60, boulevard Salengro, F-78200 Mantes-la-Ville (FR).		(74) Mandataire: CABINET PIERRE LOYER; 77, rue Boissière, F-75116 Paris (FR). (81) Etats désignés: AT (brevet européen), BE (brevet européen), CA, CH (brevet européen), DE (brevet européen), DK (brevet européen), ES (brevet européen), FR (brevet européen), GB (brevet européen), GR (brevet européen), IT (brevet européen), JP, LU (brevet européen), NL (brevet européen), SE (brevet européen), US. Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
(54) Title: ADMIXTURE OF CEMENT-BASED GROUT, MORTAR OR CONCRETE (54) Titre: ADJUVANT POUR COULIS MORTIER OU BETON DE CIMENT (57) Abstract <p>Admixture for cement-based products characterized in that it is obtained by the combination of at least three products belonging respectively to the following families: an anionic water reducing agent (agent A); a nonionic water-insoluble surface agent (agent B), having a low molecular weight or non polymerized; a water-soluble or dispersible surface agent (agent C). This admixture is particularly interesting for its numerous properties, particularly its excellent workability during a long period of time without deterioration of the mechanical strength characteristics, and the water-repellent character of the set products.</p> (57) Abrégé <p>Adjuvant pour produits à base de ciment caractérisé en ce qu'il est obtenu par la combinaison d'au moins trois produits appartenant respectivement aux familles suivantes: un agent réducteur d'eau anionique (agent A); un agent de surface non ionique et insoluble dans l'eau (agent B), à bas poids moléculaire ou non polymérisé; un agent de surface dispersible ou soluble dans l'eau (agent C). Cet adjuvant est particulièrement intéressant pour ses nombreuses propriétés, notamment son excellente maniabilité pendant une longue durée sans affaiblissement des caractéristiques de résistances mécaniques et par le caractère hydrofuge des produits durcis.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	ES	Espagne	MG	Madagascar
AU	Australie	FI	Finlande	ML	Mali
BB	Barbade	FR	France	MN	Mongolie
BE	Belgique	GA	Gabon	MR	Mauritanie
BF	Burkina Faso	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
BG	Bulgarie	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BJ	Bénin	GR	Grèce	NO	Norvège
BR	Brésil	HU	Hongrie	PL	Pologne
CA	Canada	IT	Italie	RO	Roumanie
CF	République Centrafricaine	JP	Japon	SD	Soudan
CG	Congo	KP	République populaire démocratique de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SN	Sénégal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Union soviétique
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark				

Adjuvant pour coulis mortier ou béton de ciment

La présente invention concerne un adjuvant pour la mise en oeuvre de ciments. Généralement, cette mise en oeuvre présente trois sortes de difficultés :

1- en matière de fluidification du béton, il est bien connu de l'homme de l'art que l'utilisation de réducteur d'eau entraîne souvent un raidissement prématuré du béton après lui avoir conféré une maniabilité initiale élevée. De ce fait, l'ouvrabilité devient souvent insatisfaisante après 30 minutes de malaxage ce qui amène à rajouter de l'eau juste avant la mise en oeuvre. Les conséquences de tels rajouts d'eau se résument à l'amointrissement des résistances par accroissement de la porosité, à la décohésion interne du matériau donc à l'augmentation des risques de ségrégation. Il en résulte toujours une perte de durabilité du matériau durci.

2- par ailleurs, en matière d'hydrofuge, il est bien connu que des adjuvants prétendus comme tels, ont comme effet secondaire des chutes de résistances plus ou moins importantes à tous les âges.

3- de même, pour les adjuvants entraîneurs d'air, l'expérience a montré qu'ils améliorent la maniabilité du béton frais, qu'ils peuvent garantir une meilleure résistance à l'agressivité des cycles de gel-dégel suivant la taille des bulles et leur répartition spatiale. Mais il est également connu de l'homme de l'art que la taille de ces bulles et leur éventuelle coalescence peuvent amoindrir les performances mécaniques sur matériau durci.

L'invention a pour objectif de répondre à ces triples difficultés en formulant un adjuvant qui, simultanément, n'occasionne pas de baisses des résistances mécaniques, donne une cohésion meilleure lors de la mise en oeuvre, assure une bonne maniabilité du béton étalée dans le temps et lui confère un caractère hydrofuge, ces caractères n'étant pas habituellement regroupés simultanément.

L'originalité de l'invention réside dans le mélange

sont incorporés dans la formulation de l'adjuvant d'une part et, d'autre part, dans les applications et améliorations apportées à la maniabilité du béton frais et à l'hydrofugation du béton durci.

5 La présente invention a pour objet un adjuvant pour produits à base de ciment caractérisé en ce qu'il est obtenu par la combinaison de au moins trois produits appartenant respectivement aux familles suivantes:

- 10
- un agent réducteur d'eau anionique (agent A),
 - un agent de surface non ionique et insoluble dans l'eau (agent B) à bas poids moléculaire ou non polymérisé,
 - un agent de surface dispersible ou soluble dans l'eau (agent C).

15 L'agent réducteur d'eau (agent A) a pour fonction de diminuer la porosité du matériau en diminuant la quantité d'eau de gâchage, donc d'augmenter les résistances mécaniques des coulis, mortiers ou bétons et d'améliorer la fluidité du mélange pâte-granulats.

20 L'agent de surface non ionique, à bas poids moléculaire, et insoluble dans l'eau (agent B), par son caractère hydrophobe propre, complète l'effet hydrofuge apporté par le réducteur d'eau. Il a également la propriété d'être anti-moussant; de ce fait il augmente la compacité
25 du coulis, du mortier ou du béton, et donc améliore leurs résistances mécaniques. Le choix d'un poids moléculaire bas pour l'agent B est amené par la nécessité de réunir les conditions d'association de B avec C. Dans le cas de poids moléculaire élevé, par exemple avec des polymères comme le
30 polyéthylèneglycol, l'agent C ne pourrait agir. et jouer son rôle.

35 L'agent de surface (agent C) dispersible ou soluble dans l'eau à pour fonction de mettre en émulsion l'agent de surface non ionique et insoluble dans l'eau. Sans ce troisième composant, l'adjuvant objet de l'invention, serait instable avant sa mise en oeuvre. Il apporte d'autre part par sa fonction connue d'agent moussant un entraînement d'air qui améliore également la fluidité des

L'invention est encore remarquable par les caractéristiques suivantes:

- l'agent réducteur d'eau appartient à l'une des familles suivantes:

- 5 . polynaphtalènes sulfonates (condensat de naphthalène sulfonate et de formol sous forme de sel de Na, K, NH_4^+ , Ca, Mg...) en abrégé PNS.
- . lignosulfonates, purifiés ou non
- . mélamines sulfonates (condensat de mélamine sulfonate et de formol sous forme de sel de Na, K, NH_4^+ , Ca, Mg...)
- 10 . sel d'un acide polyhydroxylé tel que l'acide gluconique, l'acide glucoheptonique.

- L'agent B de surface est un tensio-actif ayant un HLB

15 (balance hydrophile lipophile) inférieur à 10. Cette molécule peut appartenir à l'une des familles suivantes :

- . alcool gras polyoxyéthyléné ayant 2 ou 3 oxydes d'éthylène (NP2 ou NP3),
- . nonylphénol polyoxyéthyléné ayant 2 ou 3 oxydes d'éthylène,
- 20 auxquels il convient d'ajouter les antimousses tels que :

- . le tributylphosphate,
- . le polypropylène-glycol,
- . les diols acétyléniques tels que le "Surfinol 104" commercialisé par la Société Air Products,
- 25 . les silices hydrophobes telles que le "L300" de la société BEROL-NOBEL,
- . les hydrocarbures tels que l'huile de lin,
- . les alcools gras tels que l'alcool octylique,
- 30 . les sels d'acides gras tels que le stéarate de calcium, de zinc, ...
- . les silicones tels que le silicone "RHODORSIL 414" de RHONE-POULENC.

- L'agent de surface dispersif ou soluble peut appartenir à 35 l'une des familles suivantes :

- . lauryl éther sulfate ayant de 4 à 20 oxydes d'éthylène
- . nonylphénol polyoxyéthyléné ayant de 4 à 20

. alcool gras polyoxéthyléné ayant de 4 à 20 oxydes d'éthylène,
auxquels il convient de rajouter des agents moussants tels que :

- 5 . les copolymères d'oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, tels que le "SYNTHIONIC 80-20" de la firme WITCO,
10 . les esters et demi-esters d'acide sulfosuccinique,
10 . les organofluorés, tels que les produits de la Société ATOCHEM vendus sous le nom "FORAFAC",
10 . les alkyl-sulfonates et alkylbenzène sulfonates.
- Les proportions (en poids de composé actif par rapport au poids de ciment) seront :
- 15 . pour le réducteur d'eau anionique 0,1% à 5%,
15 . pour l'agent de surface non ionique et insoluble dans l'eau 0,01% à 0,5%,
20 . pour l'agent de surface dispersible ou soluble dans l'eau 0,001 à 0,5%.

Dans les essais illustrés on a choisi de préférence:

- 1- pour le réducteur d'eau un condensat de naphthalène sulfonate et de formol sous forme de sel de Na, K, NH_4^+ , Ca, Mg (polynaphtalène sulfonate) (PNS)
- 25 2- pour l'agent de surface non ionique et insoluble dans l'eau, un nonylphénol polyoxyéthyléné ayant 2 oxydes d'éthylènes (NP2)
- 30 3- pour l'agent de surface dispersible ou soluble dans l'eau un nonylphénol polyoxyéthyléné ayant 6 oxydes d'éthylène (NP6), mais ces choix ne sont pas limitatifs au sens de l'invention. En outre ces trois composés seront de préférence dans les proportions suivantes :
- 35 . 55 parties de polynaphtalène sulfonate PNS,
35 . 11 parties de nonylphénol polyoxyéthyléné ayant 2 oxydes d'éthylène (NP2),
35 . 4 parties de nonylphénol polyoxyéthyléné ayant 6 oxydes d'éthylène (NP6),

La proportion (en poids de composés actifs par rapport au ciment utilisé dans le coulis, le mortier ou le béton) utilisée sera comprise entre environ 0,1 et 2,5 % en fonction du ciment utilisé, et de préférence, entre environ 0,2 et 1,5%.

Enfin l'adjuvant peut être associé à tous autres adjuvants connus. De plus il peut être réalisé sous forme solide par exemple par mélange de constituants pulvérulents ou encore sous forme liquide, les constituants étant dissouts et/ou dispersés dans l'eau. L'une ou l'autre des formes sera préférée selon les conditions de transport ou de stockage ou de réalisation du béton.

En outre l'invention porte encore sur le béton ou le mortier réalisé avec l'adjuvant ainsi défini.

L'association NP2 et NP6 a été choisie parce que, en plus de l'action propre de chacun des composants, le NP6 facilite l'émulsion du NP2 dans la solution de PNS et la dispersion lors de la préparation si l'on réalise la formulation sous forme liquide, ou au moment du gâchage si on utilise la formulation sous forme solide. Par ailleurs si l'on veut garantir la stabilité du mélange des 3 composants (de la formulation) en solution avant utilisation, il est nécessaire que la concentration en produits actifs soit inférieure ou égale à 35%. Ceci est surtout important dans les cas d'exposition aux basses températures (stockage aux environs de 0°C).

L'association de ces trois agents apportent des avantages multiples:

1- le raidissement généralement observé pour les coulis, mortiers et bétons à teneur en eau réduite, disparaît et le maintien dans le temps de la maniabilité desdits coulis mortiers et bétons est fortement prolongé. On arrive en effet à dépasser deux heures de maintien de maniabilité élevée en malaxage continu en bétonnière.

2- la quantité d'eau de gâchage nécessaire à la mise en oeuvre des coulis, mortiers et bétons fluides, est réduite, ce qui est une garantie de bonnes résistances, d'une meilleure cohésion tant à l'état frais qu'à l'état

durci, d'une absence de ségrégation malgré la fluidité des coulis, mortiers et bétons ainsi préparés.

3- l'entraînement d'air améliore le comportement rhéologique du matériau frais ainsi que la résistance aux cycles de gel-dégel.

4- les reprises d'eau par ascension capillaire, des coulis, mortiers et bétons durcis, sont diminuées; l'hydrofugation est donc améliorée.

L'originalité de l'air entraîné par l'adjuvant, objet de l'invention, est d'être incorporé progressivement lors d'un malaxage continu et, ensuite, d'être stabilisé autour d'une valeur moyenne fixée par le mélange des 3 constituants pris en compte dans la formulation de l'adjuvant.

Les résultats des essais effectués destinés à mettre en évidence les caractéristiques que confèrent aux mortiers et aux bétons les formulations, objet de l'invention, figurent sur les tableaux et graphiques joints:

- tableau n° 1 "Essais sur mortier normalisé de CPA.55";

- graphique 1 "Mise en évidence des raidissements provoqués par l'emploi de PNS seul dans un béton dosé à 350kg de CPA 55 par m³ (variation de E/C pour une teneur en PNS constante);

- graphique 2 : "Mise en évidence des raidissements provoqués par l'emploi du PNS seul dans un béton dosé à 350kg de CPA 55 par m³ (variation de la teneur en PNS à E/C constant);

- tableau n° 2 "Comparaison des affaissements et de la résistance et de l'air occlus sur béton sans et avec adjuvants";

- graphique 3 "Améliorations de la rhéologie apportée par l'association NP2/NP6 ajoutée au PNS;

- tableaux 3 à 5 "Activité de l'adjuvant sur un ciment provenant de différentes usines".

- graphique 4: courbes comparant les résultats des tableaux 2 à 5.

Les essais présentés sont réalisés suivant les normes AFNOR des séries NF P 15 pour les essais sur mortiers et NF P 18 pour les essais sur bétons et sur adjuvants. Le test d'étalement sur mortier, non normalisé en France est réalisé avec le matériel décrit dans la norme américaine ASTM C 230-83, l'étalement étant mesuré après 10 chocs. On utilise un cône renversé posé sur un support plan. Ce support repose sur un dispositif provoquant des chocs verticaux. On introduit par le haut du cône ouvert le mortier préparé jusqu'à remplissage. On retire le cône, puis on met en marche le dispositif producteur de chocs.

On mesure la largeur occupée par le mortier après la production des chocs.

Le tableau 1 met en évidence sur mortier normalisé, par rapport à 3 témoins :

- un témoin réalisé sans adjuvant
- un témoin comportant un adjuvant hydrofuge du commerce,

- un témoin comportant du PNS seul,
les effets de différentes formulations selon l'invention.

On constate :

- l'effet fluidifiant : diminution du rapport pondéral eau/ciment pour des caractéristiques rhéologiques identiques (étalement constant),
- une amélioration des résistances initiales (à 2 jours) et un maintien des résistances à 28 jours,
- l'effet hydrofuge (mesuré suivant la norme NF 18334 (Décembre 1986),
- qu'il n'y a pas d'allongement anormal du temps de prise.

On remarque que :

- l'hydrofuge du commerce s'il est bien hydrofuge, diminue les résistances à la compression,
- le PNS, utilisé seul, ne confère pas au mortier un caractère hydrofuge

Les tableaux et graphiques suivants font état des résultats obtenus sur bétons.

Les graphiques 1 et 2 mettent en évidence le

au cône d'Abrams) lorsque l'on introduit dans un béton un adjuvant comportant du PNS seul,

- à teneur en PNS constante (0,6%) et rapport eau/ciment variable (0,42 à 0,44);

5 - à teneur en PNS variable (0,4% à 0,6%) et rapport eau/ciment constant (0,44).

Le tableau 2 fait état des caractéristiques d'un béton adjuvanté avec l'adjuvant selon l'invention comparé à un béton confectionné avec les mêmes granulats, le même
10 ciment au même dosage en ciment mais ne comportant pas d'adjuvant.

On remarque les caractères que l'adjuvant confère au béton :

- diminution du rapport eau/ciment pour un
15 rhéologie initiale identique (après malaxage de 3mn 30s).

- maintien de cette rhéologie dans le temps alors que l'on a un raidissement rapide pour le béton ne comportant aucun adjuvant ou comportant du PNS seul

- une amélioration des résistances à toutes les
20 périodes, et particulièrement aux premiers âges

- une augmentation, mais sans excès de l'air occlus.

Le graphique 3 reprend les résultats de l'évolution rhéologique de ce béton comparé à celle du même béton ne
25 comportant pas d'adjuvant ou du PNS seul.

D'autre part il est connu que les caractéristiques de ciments de même type ne sont pas rigoureusement les mêmes d'une usine à l'autre, en particulier leur composition chimique et plus spécialement leur teneur en
30 aluminat tricalcique peuvent varier, ceci étant lié à la nature des matières premières extraites des carrières.

Il en résulte qu'un adjuvant ne donne pas toujours d'aussi bons résultats avec des ciments d'origines différents.

35 On a ainsi testé comparativement le maintien de la rhéologie avec des ciments provenant de quatre usines réparties sur toute la France.

Les résultats qui figurent aux tableaux 3 à 5

avec des ciments d'origines différentes, ayant des teneurs en aluminat tricalcique variant de 2 à 10% en adaptant sa proportion pondérale (en constituants actifs) par rapport au ciment.

5 Cette proportion sera comprise entre 0,1 et 2,5% par rapport au ciment.

Les résultats des tableaux 3 à 5 confirment les résultats obtenus avec le premier ciment sur les différents points examinés :

10 - diminution du rapport E/C a rhéologie initiale identique,

- maintient de la rhéologie dans le temps,

- amélioration des résistances aux premiers ages et amélioration ou maintient des résistances à 28 jours,

15 - augmentation de l'air occlus sans excès,

Les résultats concernant l'évolution de la rhéologie dans le temps comparés avec ceux du béton du premier exemple sont reportés sur le graphique 4.

Ciment utilisé	CPA 55 Usine A	
Adjuvant	sans	Objet de l'invention
Proportion en poids par rapport au ciment	0	1%
E/C (Rapport eau/ciment)	0,57	0,44
Affaissement au cône d'Abrams (NF P 18451) après un malaxage de 3 mn 30s	20	20
30 mn	12	22
1 heure	7	22
1 heure 30mn	-	20
2 heures	-	16
2 heures 30 mn	-	10
Résistance à la compression en MPa (sur éprouvettes Ø 16 x h 32)		
1 jour	10.8	15.1
2 jours	16.1	21.7
7 jours	25.8	31.4
28 jours	34.7	36.2
Air occlus	1,4%	6,4%

Ciment utilisé	CPA 55	Usine B		
Adjuvant	sans	Objet de l'invention		
Proportion en poids par rapport au ciment	0	1 %	1,25%	1,5%
E/C (Rapport eau/ciment)	0,57	0,44	0,44	0,44
Affaissement au cône d'Abrams (NF P18451) après un malaxage de 3 mn 30 s	19	8	20	20
30 mn		16	19	23
1 heure		10	18	22
1 heure 30 mn		3	13	21
2 heures			5	20
2 heures 30 mn				14

Tableau 4

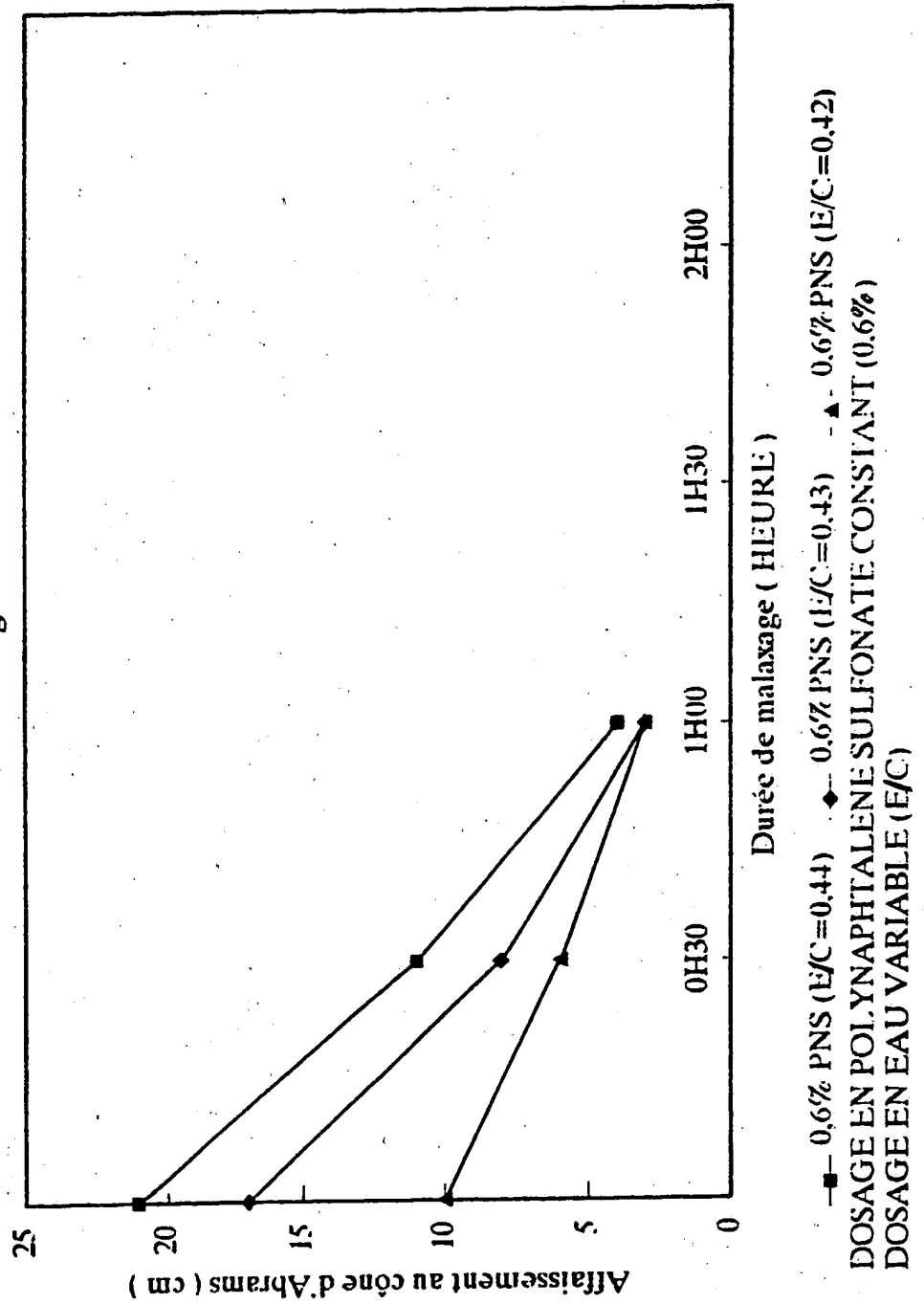
Ciment utilisé	CPA 55	Usin C
Adjuvant	sans	objet de l'invention
Proportion en poids par rapport au ciment	0	1%
E/C (Rapport eau/ciment)	0,57	0,44
Affaissement au cône d'Abrams (NF P18451) après un malaxage de 3 mn 30 s 30 mn 1 heure 1 heure 30 mn 2 heures 2 heures 30 mn	17	15 20 19 18 12 6
Résistance à la compression en MPa (sur éprouvettes Ø 16 xh32) 1 jours 2 jours 7 jours 28 jours	6,7 12,0 26,3 34,0	9.9 20.2 34,8 43,1
Air Occlus	1,2%	4,2%

Tableau 5

Ciment utilisé	CPA 55	Usine D	
Adjuvant	sans	Objet de l'invention	
Proportion en poids par rapport au ciment	0	1,25	1,5
E/C (Rapport eau/ciment)	0,57	0,44	0,44
Affaissement au cône d'Abrams (NF P18451) après un malaxage			
de 3 mn 30 s	15	21	21
30 mn		22	24
1 heure		20	25
1 heure 30 mn		8	24
2 heures			23
2 heures 30 mn			16
Résistance à la compression en MPa (sur éprouvettes Ø 16x h32)			
1 jour	11,7	16,4	
2 jours	21,0	29,0	
7 jours	27,2	37,5	
28 jours	45,3	44,5	
Air Occlus	1,2 %	5,6 %	

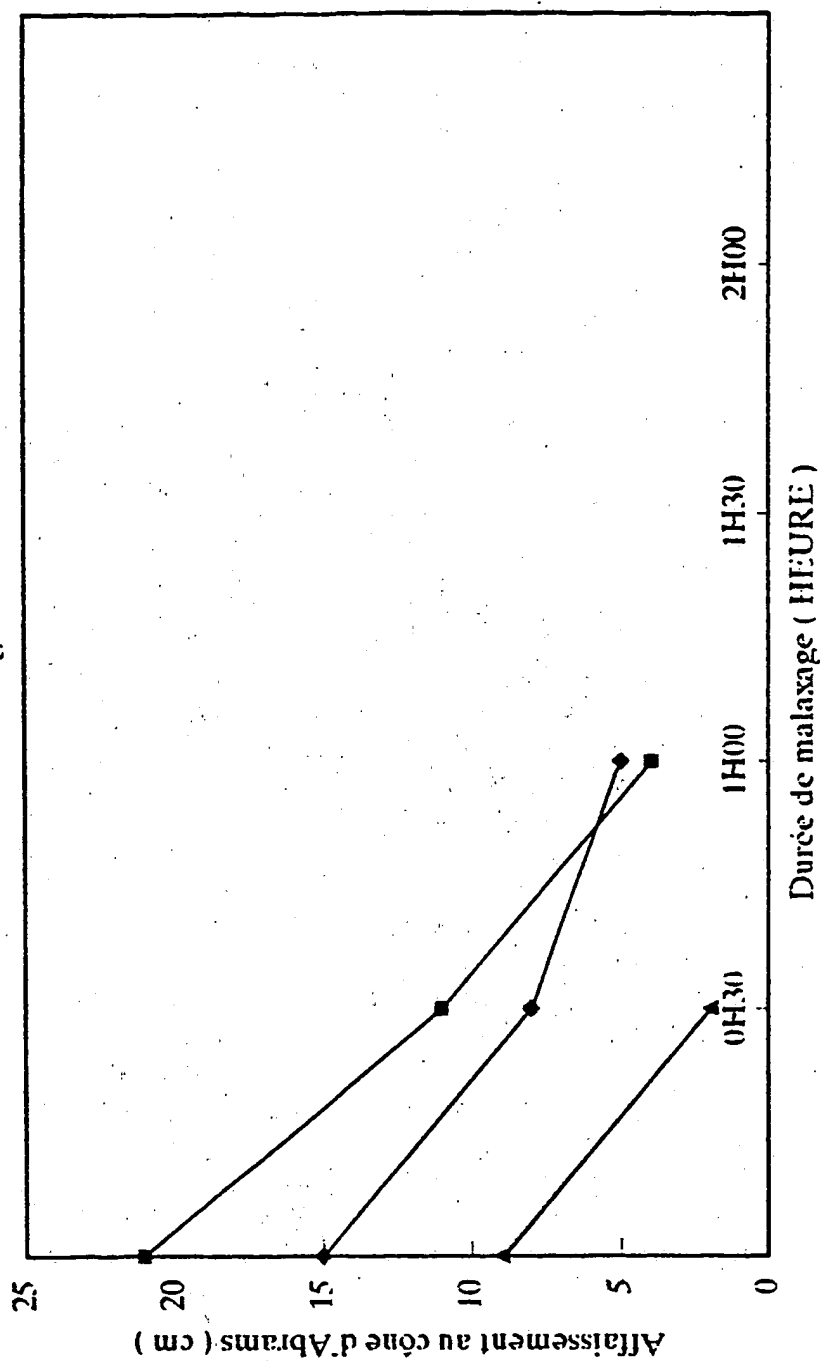
Graphique 1

MISE EN EVIDENCE DES RAIDISSEMENTS PROVOQUES PAR L'EMPLOI D'UN P.N.S.
BETON 350 kg/m³ - C'PA 55

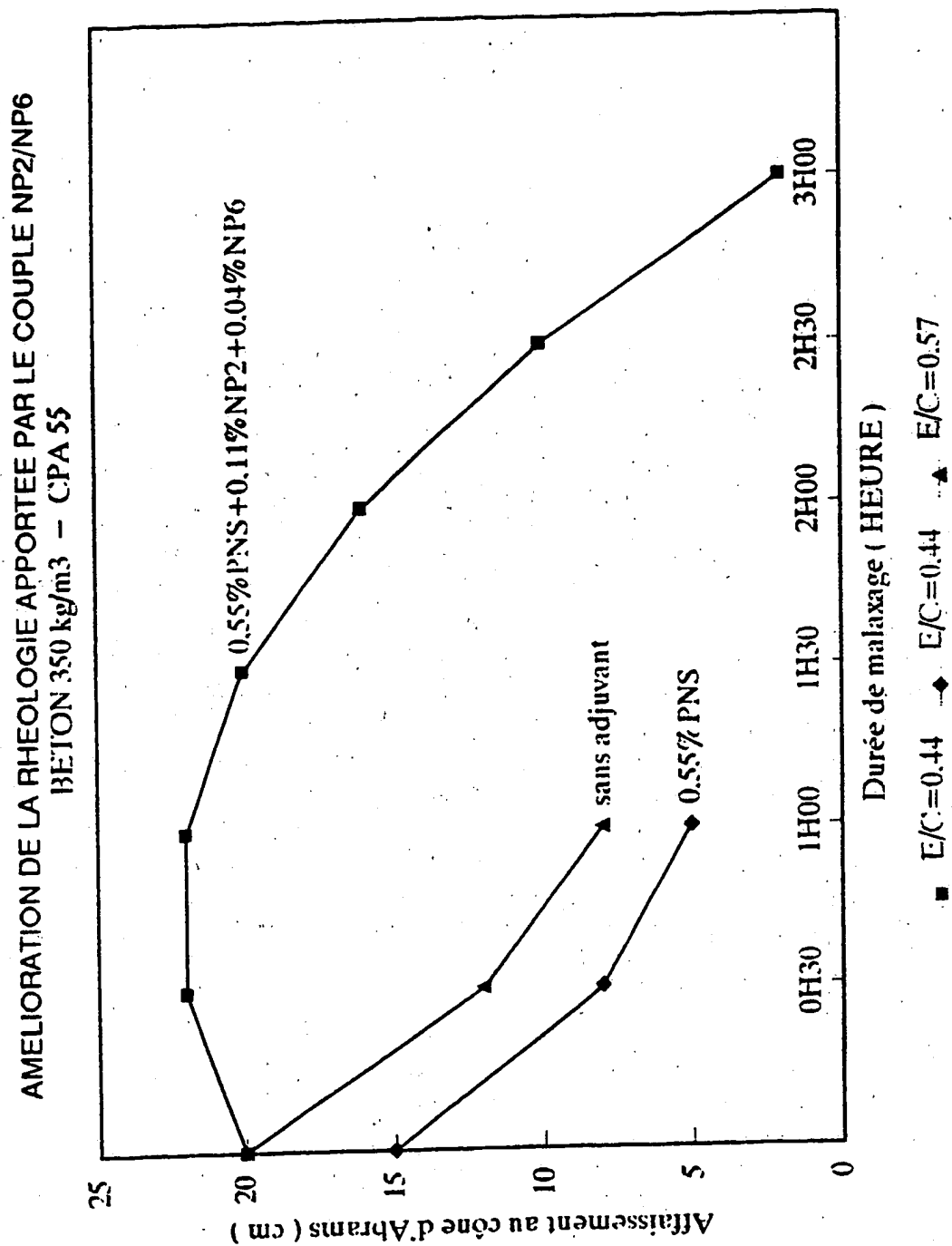


Graphique 2

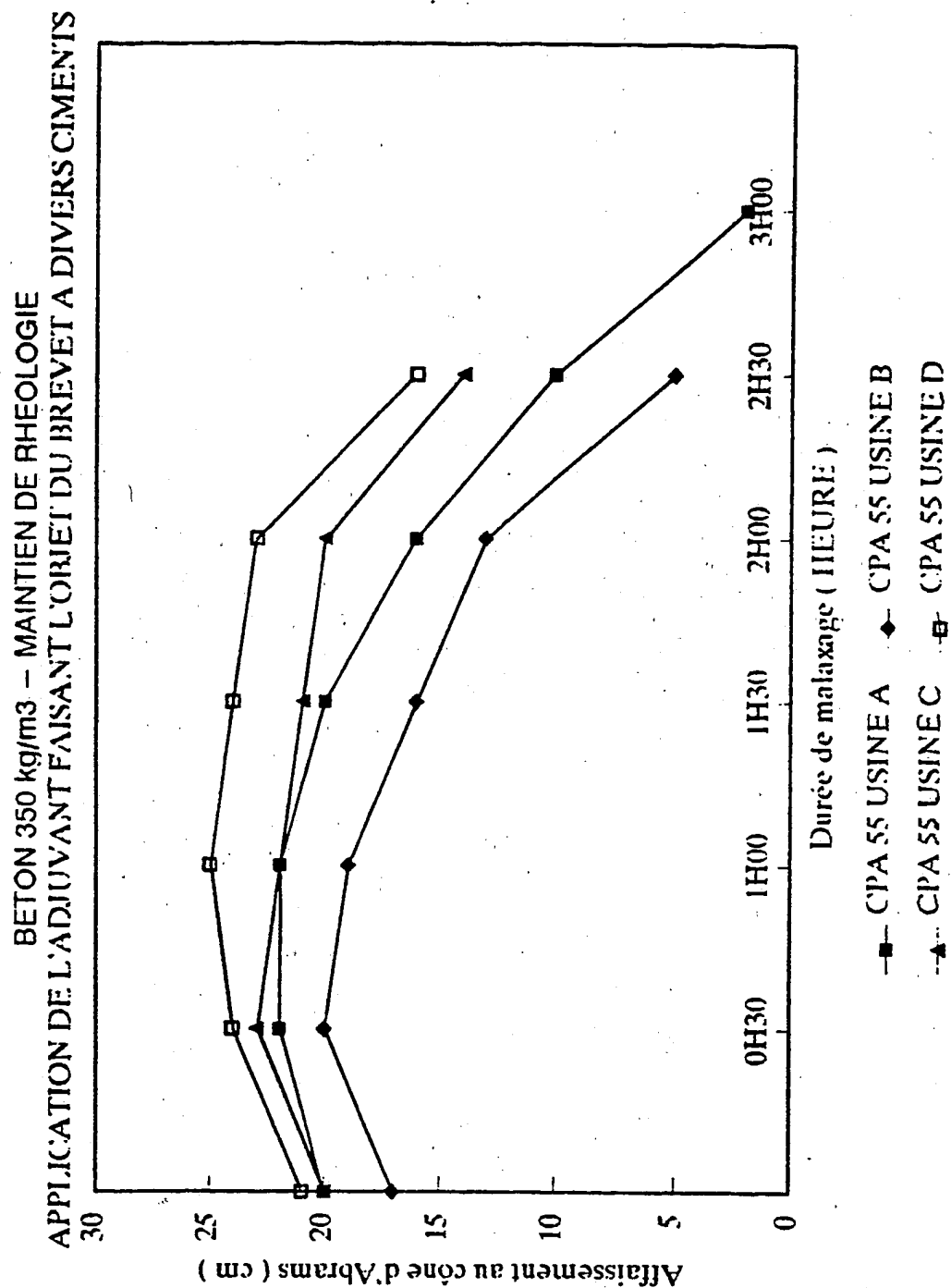
MISE EN EVIDENCE DES RAIDISSEMENTS PROVOQUES PAR L'EMPLOI D'UN P.N.S.
BETON 350 kg/m³ - CPA 55



Graphique 3



Graphique 4



REVENDEICATIONS

1. Adjuvant pour produits à base de ciment caractérisé en ce qu'il est obtenu par la combinaison d'au moins trois produits appartenant respectivement aux familles suivantes:

- un agent réducteur d'eau anionique (agent A),
- un agent de surface non ionique et insoluble dans l'eau (agent B), à bas poids moléculaire ou non polymérisé,
- un agent de surface dispersible ou soluble dans l'eau (agent C).

2. Adjuvant selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'agent réducteur d'eau appartient à l'une des familles suivantes:

- polynaphtalènes sulfonates (condensat de naphtalène sulfonate et de formol sous forme de sel de Na, K, NH_4^+ , Ca, Mg...) en abrégé PNS.
- lignosulfonates, purifiés ou non
- mélamines sulfonates (condensat de mélamine sulfonate et de formol sous forme de sel de Na, K, NH_4^+ , Ca, Mg...)
- sel d'un acide polyhydroxylé tel que l'acide gluconique, l'acide glucoheptonique.

3. Adjuvant selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que le réducteur d'eau est utilisé dans une proportion en poids par rapport au ciment de 0,1% à 5%.

4. Adjuvant selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'agent de surface (B) non ionique est insoluble dans l'eau est choisi parmi les familles suivantes :

- .alcool gras polyoxyéthyléné ayant 2 ou 3 oxydes d'éthylène,
- .nonylphénol polyoxyéthyléné ayant 2 (NP2) ou 3 oxydes d'éthylène,
- .le tributylphosphate,
- .le polypropylène-glycol,
- .les diols acétyléniques tel que le "Surfinol 104" commercialisé par la Société Air Products,

.les silices hydrophobes telles que le "L300" de la société BEROL-NOBEL,

. les hydrocarbures tels que l'huile de lin,

.les alcools gras tels que l'alcool octylique,

5 .les sels d'acides gras tels que le stéarate de calcium, de zinc, ...

.les silicones tels que le silicone "RHODORSIL 414" de RHONE-POULENC.

10 5. Adjuvant selon l'une quelconque des revendications 1 ou 4 caractérisé en ce que l'agent de surface (B) est utilisé dans une proportion de 0.01% à 0.5%

6. Adjuvant selon la revendication 1 caractérisé par le fait que l'agent de surface (C) dispersible ou soluble dans l'eau est choisi parmi les familles suivantes:

15 lauryl éther sulfate ayant de 4 à 20 oxydes d'éthylène,

.nonylphénol polyoxyéthyléné ayant de 4 à 20 oxydes d'éthylène,

20 .alcool gras polyoxéthyléné ayant de 4 à 20 oxydes d'éthylène,

.les copolymères d'oxyde d'éthylène - oxyde de propylène, tels que le "SYNTHIONIC 80-20" de la firme WITCO,

25 .les esters et demi-esters d'acide sulfosuccinique,

.les organofluorés, tels que les produits de la Société ATOCHEM vendus sous le nom "FORAFAC",

.les alkyl-sulfonates et alkylbenzène sulfonates.

30 7. Adjuvant selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé en ce que l'agent de surface (C) est utilisé dans une proportion de 0,001% à 0,5%.

35 8. Adjuvant selon les revendications 1,6 ou 7 caractérisé en ce que l'agent de surface (C) est du nonylphénol polyoxyéthyléné avec 6 oxydes d'éthylène (NP6).

9. Adjuvant selon les revendications 2,4,9 caractérisé en ce que les 3 constituants sont dans les proportions suivantes:

PNS	55 parties
NP2	11 parties
NP6	4 parties

5 10. Adjuvant selon les revendications 1 à 9
caractérisé en ce qu'il est utilisé dans des proportions en
poids par rapport au ciment de 0,1% à 2,5%.

10 11. Adjuvant selon la revendication 1 caractérisé
en ce que les trois composants sont dissouts et/ou
dispersés dans l'eau.

12. Adjuvant selon les revendications 9 et 12
caractérisé en ce que la concentration des produits actifs
dans l'eau est inférieure ou égale à 35%.

15 13. Coulis, mortier ou béton caractérisé en c
qu'il est réalisé avec l'adjuvant selon l'une quelconqu
des revendications précédentes.

14. Adjuvant selon la revendication 1 caractérisé
en ce que les trois composants sont mélangés sous forme
solide.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No **PCT/FR 91/00365**

I. CLASSIFICATION F SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) ⁵

According to International Patent Classification: (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl. ⁵ **C04B28/02 ; C04B24/00**

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched ⁷

Classification System

Classification Symbols

Int.Cl. ⁵

C04B

Documentation Searched other than Minimum Documentation
to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched ⁸

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT ⁹

Category ⁹	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
X	FR,A,2364870 (SOCIETE AUXILIAIRE D'ENTREPRISES & SUDDEÜTSCH KALKSTICKSTOFF-WERKE AG) 14 April 1978, see page 4, line 13 - page 5, line 33	1, 2, 4, 13, 14
A	---	6
A	BE,A,847038 (COMPAGNIE DES CEMENTS BELGES) 31 January 1977, see page 4, line 6 - page 6, line 24	1, 2, 4, 6, 13
A	---	1, 2, 4, 6, 13
A	US,A,3232777 (E.G.W.BUSH) 01 February 1966, see column 4, lines 4-51 see column 6, line 53-column 8, line 11; claims 1, 2, 4	1, 2, 4, 6, 13
A	---	1, 2, 4
A	EP,A,217998 (LUDWIG HOERLING FABRIK CHEM. BAUSTOFFE GMBH) 15 April 1987, see column 1, line 42 - column 2, line 39	1, 2, 4, 6, 13
A	---	1, 2, 4, 6, 13
	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 111, No. 16, 16 October 1989, Columbus, Ohio, USA & PL-A-146445 (INSTYTUT TECHNIKI BUDOWLANEJ)	./...

* Special categories of cited documents: ¹⁰

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATE

Date of the Actual Completion of the International Search

30 July 1991 (30.07.91)

Date of Mailing of this International Search Report

27 August 1991 (27.08.91)

International Searching Authority

Signature of Authorized Officer

EUROPEAN PATENT OFFICE

III. D CUMENTS CONSIDERED T BE RELEVANT (C NTINUED FROM THE SEC ND SHEET)		
Category *	Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No
	28.02.1989 page 335; ref. No. 139546M see abstract ----	
A	GB,A,2079739 (DIAMOND SHAMROCK EUROPE LIMITED) 27 January 1982, see claims 1-5, 8-12 ----	1, 2
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 112, No. 20, 14 May 1990, Columbus, Ohio, USA &CS-A-254423 (K.SESTAUER et al.) 01-11-1989 page 352; ref. No. 184859X see abstract ----	1, 2, 4, 6, 13
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Vol. 112, No. 8, 19 February 1990 Columbus, Ohio, USA & JP-A-01188449 (NISSO MASTER BUILDERS CO.) 27-07-1989 page 366; ref. No. 61808X see abstract -----	1, 2, 4, 13

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

FR9100365
SA 48082

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

30/07/91

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2364870	14-04-78	DE-A, B 2649709 US-A- 4126470	23-03-78 21-11-78
BE-A-847038	31-01-77	DE-A- 2744731 GB-A- 1568123 LU-A- 78262 FR-A- 2367028 NL-A- 7711071	13-04-78 29-05-80 26-01-78 05-05-78 11-04-78
US-A-3232777		None	
EP-A-217998	15-04-87	DE-A- 3540155	05-03-87
GB-A-2079739	27-01-82	None	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/FR 91/00365

Demande Internationale No

I. CLASSEMENT DE L'INVENTION (si plusieurs symboles de classification sont applicables, les indiquer tous) ⁷		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB <div style="display: flex; justify-content: space-around; font-family: monospace; font-size: 1.2em;"> CIB 5 C04B28/02 ; C04B24/00 </div>		
II. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée ⁸		
Système de classification	Symboles de classification	
CIB 5	C04B	
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où de tels documents font partie des domaines sur lesquels la recherche a porté ⁹		
III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁰		
Catégorie ^o	Identification des documents cités, avec indication, si nécessaire, ¹² des passages pertinents ¹³	No. des revendications visées ¹⁴
X	FR,A,2364870 (SOCIETE AUXILIAIRE D'ENTREPRISES & SUDDEUTSCHE KALKSTICKSTOFF-WERKE AG) 14 avril 1978 voir page 4, ligne 13 - page 5, ligne 33	1, 2, 4, 13, 14
A	---	6
A	BE,A,847038 (COMPAGNIE DES CEMENTS BELGES) 31 janvier 1977 voir page 4, ligne 6 - page 6, ligne 24	1, 2, 4, 6, 13
A	US,A,3232777 (E.G.W.BUSH) 01 février 1966 voir colonne 4, lignes 4 - 51 voir colonne 6, ligne 53 - colonne 8, ligne 11; revendications 1, 2, 4	1, 2, 4, 6, 13
A	EP,A,217998 (LUDWIG HOERLING FABRIK CHEM. BAUSTOFFE GMBH) 15 avril 1987 voir colonne 1, ligne 42 - colonne 2, ligne 39	1, 2, 4
--- -/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>^o Catégories spéciales de documents cités:¹¹</p> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" document ultérieur publié postérieurement à la date de dépôt international ou à la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier.</p> <p>"A" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
IV. CERTIFICAT N		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale	
30 JUILLET 1991	27. 08. 91	
Administration chargée de la recherche internationale	Signature du fonctionnaire autorisé <i>11/1</i>	

III. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS ¹⁴ (SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR LA DEUXIEME FEUILLE)		
Catégorie ¹⁵	Identification des documents cités, ¹⁶ avec indication, si nécessaire des passages pertinents ¹⁷	No. des revendications visées ¹⁸
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 16, 16 octobre 1989 Columbus, Ohio, USA & PL-A-146445 (INSTYTUT TECHNIKI BUDOWLANEJ) 28-02-1989 page 335; ref. no. 139546M voir abrégé ---	1, 2, 4, 6, 13
A	GB,A,2079739 (DIAMOND SHAMROCK EUROPE LIMITED) 27 janvier 1982 voir revendications 1-5, 8-12 ---	1, 2
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 20, 14 mai 1990 Columbus, Ohio, USA & CS-A-254423 (K. SESTAUER et al.) 01-11-1989 page 352; ref. no. 184859X voir abrégé ---	1, 2, 4, 6, 13
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 112, no. 8, 19 février 1990 Columbus, Ohio, USA & JP-A-01188449 (NISSO MASTER BUILDERS CO.) 27-07-1989 page 366; ref. no. 61808X voir abrégé ---	1, 2, 4, 13

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE
RELATIF A LA DEMANDE INTERNATIONALE NO.**

FR9100365

SA 48082

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche internationale visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

30/07/91

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2364870	14-04-78	DE-A, B 2649709 US-A- 4126470	23-03-78 21-11-78
BE-A-847038	31-01-77	DE-A- 2744731 GB-A- 1568123 LU-A- 78262 FR-A- 2367028 NL-A- 7711071	13-04-78 29-05-80 26-01-78 05-05-78 11-04-78
US-A-3232777		Aucun	
EP-A-217998	15-04-87	DE-A- 3540155	05-03-87
GB-A-2079739	27-01-82	Aucun	